

lang es uns bisher noch nicht, die Salzsäure vollständig von Quecksilber zu befreien. Dies ist deshalb besonders zu bedauern, weil man bei der Quecksilberbestimmung selbst Salzsäure benutzen muß. Kein Quecksilber ließ sich nachweisen im Kupfersulfat, im Kaliumchlorat, im destillierten und auch im Leitungswasser.

Es fand sich Quecksilber, wo man es durchaus nicht erwarten konnte. Der einer Bombe entnommene Wasserstoff enthielt je Kubikmeter 4 γ , der aus einer anderen 0,2 γ . Am meisten überraschte uns, daß sich auch Bombenchlor als quecksilberhaltig (HgCl_2) erwies²¹⁾: bei einer Bombe 50 γ , bei einer zweiten 10 γ Quecksilber je Kubikmeter.

Filtrierpapier enthielt Quecksilber: 6 Filter von 4 cm Durchmesser, einer längere Zeit im Institutslager aufbewahrten Originalpackung entnommen, nicht weniger als 7,3 γ ²²⁾. Bei anderen im Laboratorium aufgehobenen Proben war der Quecksilbergehalt kleiner, aber auch immer vorhanden. Wahrscheinlich ist er auf Adsorption von Quecksilberdampf aus der Luft zurückzuführen.

1 m neuer Gummischlauch gab bei kurzem Auspülen mit Chlorwasser 1 γ Quecksilber ab. In neuen Pipetten fanden wir häufig schon mit bloßem Auge von der Eichung zurückgebliebene Quecksilbertröpfchen.

Man sieht: Die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen ist von Legionen Fehlerquellen umlauert! Eine der unangenehmsten ist der in keinem chemischen Laboratorium fehlende Quecksilbergehalt der Luft²³⁾. Nach dem neuen Verfahren wird er häufig etwas höher gefunden als früher. Er betrug beispielsweise (je Kubikmeter Luft) im hiesigen Institut: in dem Raum, in dem wir die vorliegenden Untersuchungen ausführten, 0,2 γ , in verschiedenen anderen Laboratoriumsräumen 0,5 bis 20 γ , im Großen Hörsaal 0,8 γ , im Apparate- und Glaslager 40 γ , im Raum des physikalisch-chemischen Praktikums bis zu 200 γ Quecksilber.

Der Quecksilberdampf in der Luft wird besonders von Chlorwasser so erheblich absorbiert, daß dadurch bei den Analysen Fehler verursacht werden. Zum Beispiel nahmen auf:

10 cm ³ Chlorwasser in 20-cm ³ -Becherglas, 2 Tage in Luft von 1 γ Hg/m ³	0,08 γ Hg,
10 cm ³ Chlorwasser in 20-cm ³ -Becherglas, 3 Tage in Luft von 20 γ Hg/m ³	7,6 γ Hg,
10 cm ³ Chlorwasser in Petrischale von 10 cm Durchmesser, 15 Stunden in Luft von 1 γ Hg/m ³	0,28 γ Hg.

²¹⁾ Das Chlor wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 l je Stunde durch ein Bad von -30° geleitet, in dem sich die Hauptmenge des HgCl_2 kondensierte. In Wirklichkeit muß der Quecksilbergehalt noch höher gewesen sein als der gefundene.

²²⁾ Zur Analyse mit etwas Chlorwasser behandelt.

²³⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 999 [1929].

10 cm³ Chlorwasser, in Luft von 1 γ Hg/m³ schnell fünfmal durch ein quecksilberfrei gemachtes Filter gegossen, enthielten schon 0,01 γ Hg. Bei Wiederholung des Versuches im Freien war kein Quecksilber nachzuweisen.

Auch reines Wasser nimmt aus stärker quecksilberhaltiger Luft merklich Quecksilber auf, z. B. 10 cm³, die 30 Stunden in einer 10 cm weiten Petrischale in einer Luft mit dem absichtlich hergestellten hohen Gehalt von 7 mg Hg/m³ standen, 2 γ .

Unter diesen Verhältnissen bekommt man, mit dem Werkzeug der verfeinerten Quecksilberbestimmung ausgerüstet, bei umständlicheren Analysen fast niemals „Blindanalysen“ ohne jeden Quecksilberbefund. Wir fanden z. B. bei Analysen, die wir mit wechselnden Mengen Wasser (unter Benutzung von 10 cm³ Salzsäure und 20 mg Kupfer durch Schwefelwasserstoff-Fällung usw.) mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßnahmen im Freien vornahmen, stets 0,05 γ Quecksilber, die nur teilweise der Salzsäure entstammen konnten. Bei Ausführung derselben Analyse im Laboratoriumsraum wurden 0,2 bis 0,4 γ gefunden.

Diese Erfahrungen mahnen zur Kritik gegenüber allen Schlüssen, die sich auf die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen nach dem bisherigen Verfahren gründen. Oft wird man weniger Quecksilber gefunden haben, als tatsächlich vorhanden war, zweifellos aber oft auch mehr. Kritische Zurückhaltung erscheint auch vorläufig geboten gegenüber den schon in die Tagespresse gedruckten Mitteilungen B o r i n s k i²⁴⁾, daß Quecksilber einen gewöhnlichen Bestandteil unserer meisten Lebensmittel bilde und daß es sich regelmäßig in den Ausscheidungen der großen Mehrzahl aller Menschen finde. Die Analysen, welche diesen Angaben zugrunde liegen, sind nach den alten Verfahren ausgeführt; die dabei zur Bestimmung gekommenen Quecksilbermengen bewegen sich zumeist innerhalb der Grenzen²⁵⁾, in denen die nun aufgedeckten Fehlerquellen mitsprechen.

Die vorliegenden Arbeiten wurden dankenswerterweise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt. [A. 8.]

²⁴⁾ P. Borinski, Klin. Wchschr. 10, 149 [1931]; Referat diese Ztschr. 44, 105 [1931].

²⁵⁾ In einzelnen Fällen gehen sie ohne Zweifel darüber hinaus, so z. B. bei der Analyse der Seefische. Die von uns vorgenommene Untersuchung einer Probe Schellfisch ergab ebenfalls einen deutlichen Quecksilbergehalt (etwa 4 γ in 500 g). Nach einer im Anschluß hieran ausgeführten Analyse von Nordseewasser (für dessen Besorgung wir der Staatlichen Biologischen Anstalt auf Helgoland bestens danken) konnten sich in diesem höchstens einige hundertstel γ Quecksilber je Liter befinden.

Millinorm oder Millival für die Wasseranalyse?

Von Dr.-Ing. A. Sulfrian,

Privatdozent für Wirtschaftskemie, Aachen.

In sehr beachtenswerten Ausführungen über die „Darstellungsweisen der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers“¹⁾ wirft J. Leick die Frage auf, ob man zur Darstellung der Analysenergebnisse in „Äquivalenten“ den Ausdruck „Millival“ (mval) oder „Millinorm“ (mnorm) als Abkürzung wählen soll. Er möchte „dem Millival den Vorzug geben, da der Stamm des Wortes „Äquivalent“, auf dessen System diese Maßzahl aufbaut, in dem Wort Millival steckt“.

Dabei identifiziert Leick ohne weiteres den Begriff „Äquivalent“ mit chemischem Äquivalent und hat in diesem Sonderfalle in der Bevorzugung des Wortes Millival ohne Zweifel recht. Da aber in der Speisewasserpflge, deren wissen-

schaftlichen Förderung auch die Abhandlung von Leick gilt, zur Zeit noch Bestrebungen vorherrschen, vom Grad deutscher Härte abgeleitete bzw. mit diesem maßstäblich identische „Grad-Äquivalente“ als verbindlich einzuführen, könnte man — zumal die einschlägig interessierten Kreise chemisch wenig bewandert sind — das Wort „Millival“ auch von diesen „Äquivalenten“ abgeleitet denken. Dies muß aber zu Mißverständnissen führen, da die Werte nicht gleich sind. 2,8 Grad-Äquivalenten entsprechen nämlich 1,0 chemische Äquivalente. Wie ich an Hand einer Millinormtafel²⁾ für die Speisewasserpflge in einer bevorstehenden Veröffentlichung nachweise, kann man für die „Äquivalente“ ebenso gut die französischen oder englischen Härtegrade (Grad-Äquivalente!) wählen, wie auch jede andere willkürliche Einheit (z. B. 10 mg/l MgO o. ä.) als Basis der Äquivalenz möglich ist.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 100 [1931].

²⁾ Seifensieder-Ztg. 57, 805 [1930].

Der Begriff „Äquivalent“ ist also in der Wasserchemie zur Zeit nicht einheitlich und eindeutig. Daher ist auch die Abkürzung Millival zur Darstellung der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselwassers abzulehnen.

Anders dagegen steht es mit dem Begriff „Millinorm“. Wie auch Leick erklärt, ist man immer mehr bestrebt, bei der Analyse des Wassers ausschließlich maßanalytische Methoden anzuwenden. Deshalb erscheint es eindeutig und rationell, wenn man die Definitionen der Maßanalyse beachtet. Eine Lösung eines chemischen Stoffes wird nämlich als Normal-lösung bezeichnet, wenn sie ein chemisches Äquivalent im Liter Lösung enthält. Ein Brauchwasser enthält ein Milli-norm irgendeines chemischen Stoffes in Lösung, wenn im Liter dieses Wassers ein chemisches Milli-äquivalent vorhanden ist.

Auf Grund dieser Verhältnisse ergibt sich auch die Beziehung: Ein Brauchwasser enthält im Liter 1 mnorm, wenn 100 cm³ desselben von einer $\frac{1}{10}$ -Lösung 1,0 cm³ ($= \frac{1}{1000}$ l) verbrauchen.

Diese Ausführungen dürften den Nachweis für die Berechtigung des Begriffes Millinorm (mnorm) in der Speisewasserpflge erbringen. Das Blatt DIN 1310 des Ausschusses für Einheiten und Formelzeichen (A.E.F.) ist daher entsprechend zu berichtigen bzw. zu ergänzen.

Zur Frage der Darstellung von Analysenergebnissen bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers.

Von Prof. Dr. A. Thiel, Marburg.

Die Erörterungen von J. Leick¹⁾ sind insofern zu begrüßen, als sie der allgemeinen Einführung einer rationelleren Darstellung von Analysenergebnissen dienen sollen. Es ist in der Tat an der Zeit, daß die Darstellung in chemischen Wert-einheiten, die sich auf anderen Gebieten bereits durchgesetzt hat, auch auf dem hier in Rede stehenden Gebiete der angewandten Chemie heimisch wird. Indessen seien einige kleine Berichtigungen gestattet, die zur Erzielung völliger Korrektheit nötig erscheinen.

Es ist allerdings richtig, daß ich mich früher für die Bezeichnung „Norm“ (nebst abgeleiteten Bezeichnungen) eingesetzt habe. Der Herr Verfasser hat aber übersehen, daß ich diese Vorschläge bereits 1929 wieder fallen gelassen habe, nachdem durch die Entscheidung des A.E.F. (Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen) für den Ausdruck „Val“ jede abweichende Stellungnahme nicht nur zwecklos, sondern auch zweckwidrig geworden ist. Denn es sollte doch durch Aufzeigung der Vorteile einer solchen Bezeichnung gerade ein Beitrag zur „Normung“ unserer Nomenklatur geliefert werden. So habe ich denn in der neuesten, 1929 erschienenen Auflage der „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker usw.“ einerseits im Vorworte die veränderte Stellungnahme begründet und andererseits in den „Vorbemerkungen“ eine den Vorschriften des A.E.F. entsprechende Zusammenstellung der allein als korrekt zu betrachtenden Arten der Gehaltsangaben gebracht.

In dieser ist auch zu lesen, daß das offizielle Einheitszeichen für das Val (Grammäquivalent) ist: val, und für den

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 100 [1931].

tausendsten Teil davon, das Millival, dementsprechend: mval. Die Vorschläge von J. Leick, wonach für Val das Zeichen V und für Millival das Zeichen Mv benutzt werden sollten, müssen also im Interesse der Vereinheitlichung und Rationalisierung unserer Angaben abgelehnt werden, und wenn sie in manchen industriellen Laboratorien bereits eingeführt sind, so ist nur zu wünschen, daß sie auch dort sobald als möglich wieder verschwinden, damit die endlich erzielte Einigung über diesen Gegenstand nicht erneut in Frage gestellt wird.

Insbesondere ist zu betonen, daß, auch wenn nicht der A.E.F. bereits offiziell die Schreibweise mval eingeführt hätte, sie gar nicht anders lauten könnte. Denn bekanntlich wird das Tausendstel einer Einheit in der ganzen Welt schon längst durch den Vorsatz Milli- gekennzeichnet, und dessen Abkürzung ist ebenso allgemein m, nicht aber M.²⁾ Man denke nur an Gramm und g, Milligramm und mg. Wollte man also (entgegen den Festsetzungen des A.E.F.) für Val die Abkürzung V wählen, so könnte die für Millival nur mV lauten, niemals aber Mv. Eine solche Wahl wäre aber schon deswegen unzweckmäßig, weil das Zeichen V bereits als Abkürzung für Volt festgelegt ist und dementsprechend mV für Millivolt.

Um endlich Einheitlichkeit in den Angaben der chemischen Literatur zu erzielen, sollte grundsätzlich überall nach den Festsetzungen des A.E.F. verfahren werden.

Zusammenfassende Erwiderung.

Von J. Leick, Mannheim.

Wie Herr Prof. Thiel in seiner Entgegnung zu meinen obigen Ausführungen mitteilte, ist der Ausdruck für Äquivalent und Milliäquivalent: Val = val und Millival = mval. bereits vom A. E. F. normiert. Eine neue Abkürzung zu empfehlen, lag mir fern, und wäre, wie Herr Prof. Thiel mit Recht zum Ausdruck bringt, unzweckmäßig. Ich trete daher voll und ganz für die Einführung obiger offizieller Einheitszeichen ein.

Herr Dr. Sulfrian wirft die Frage auf, was zweckmäßiger sei, Millinorm oder Millival. Ich möchte nicht nur dem Millival wegen seiner Ableitung von dem Worte Äquivalent den Vorzug geben, sondern in erster Linie aus dem Grunde, um den Ausdruck beizubehalten, der sich im Laufe der Zeit eingeführt hat und normiert ist. Die Gründe für und wider die beiden Ausdrücke sind m. E. von dafür bestimmten Ausschüssen zu bearbeiten. Zweck meiner Ausführungen war: Kampf gegen den Härtegradbegriff.

Ich würde es sehr begrüßen, wenn nun von maßgebender Stelle (Arbeitsausschuß für Deutsche Einheitsverfahren bei der Wasseruntersuchung) durch Wegfallenlassen des „Härtegrades“ zur Vereinheitlichung in diesem Sinne beigetragen würde.

²⁾ M ist die offizielle Abkürzung für den Vorsatz Mega = 10⁶.

Berichtigung.

Schwalbe: „Ergebnisse der Prüfung der Bestimmung der Kupferzahl und der Harz-Fell-Bestimmungsmethoden.“ (44, 87 [1931].) Auf Seite 87, rechte Spalte, 12. Zeile von unten, und auf Seite 88, linke Spalte, Zeile 34 von oben, muß es nicht heißen „Dichloräthan“, sondern „Dichlormethan“.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 16. Februar 1931.

Vorsitzender: Prof. Dr. Polanyi.

Prof. Dr. O. Hahn, Berlin: „Elementarvorgänge bei Fällungs- und Adsorptionsreaktionen.“

Vortr. erweitert seine früheren Untersuchungen über das „Mitreißen“ kleiner Substanzmengen beim Ausfällen kristalliner Niederschläge¹⁾, die zur Aufstellung des Fällungssatzes und des Adsorptionssatzes geführt hatten. Der Fällungssatz lautet: „Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallinen Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlags eingebaut wird, also Misch-

kristalle mit den Ionen des kristallisierenden Niederschlags bildet.“ Der Adsorptionssatz lautet: „Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag dann adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.“ Daß die Unterscheidung zwischen Fällung und Adsorption oder zwischen Einbau und Anbau einen Fortschritt in der Aufklärung dieser Vorgänge bedeutet, bestätigen Versuche von Kruyt und van der Willigen über die Koagulation von negativ aufgeladenem AgJ-Sol. Die Versuche haben nämlich ergeben, daß diejenigen Anionen (Cl⁻, Br⁻, J⁻, CN⁻ und SCN⁻), deren Silber-salze mit AgJ Mischkristalle zu bilden vermögen, das Sol peptisieren, während die übrigen Anionen (SO₄²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻) das Sol infolge Adsorption koagulieren. Daß indessen der oben aufgestellte Adsorptionssatz nicht in voller Strenge gilt, darauf hat zuerst Fajans hingewiesen, und neue Versuche von

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 871 [1930].